

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 548.737

# КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР – ТРИГИДРАТ ТРИАКВАБАРИЙ- $\mu$ -БИС(ЦИТРАТО)ГЕРМАНИЙ. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\{[\text{Ge}(\mu\text{-HCit})_2\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$

© 2010 г. А. Г. Песарогло\*, Е. Э. Марцинко\*, Л. Х. Миначева\*\*,  
И. И. Сейфуллина\*, В. С. Сергиенко\*\*

\*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Украина

\*\*Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Поступила в редакцию 08.06.2009 г.

Впервые для класса цитратов германия(IV) получено координационное соединение полимерного строения –  $\{[\text{Ge}(\mu\text{-HCit})_2\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $\text{H}_4\text{Cit}$  – лимонная кислота), охарактеризованное элементарным анализом, методами термогравиметрии, ИК-спектроскопии и РСА. Кристаллы триклинные,  $a = 7.422(4)$ ,  $b = 10.668(4)$ ,  $c = 14.342(6)$  Å,  $\alpha = 91.31(3)^\circ$ ,  $\beta = 95.81(4)^\circ$ ,  $\gamma = 104.08(4)^\circ$ ,  $V = 1094.5(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ , пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $R1 = 0.0479$  по 2284 отражениям с  $I > 2\sigma(I)$ . Два кристаллографически независимых октаэдрических аниона  $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$  связаны ионами  $\text{Ba}^{2+}$  в полимерную цепочку. КЧ атома Ba равно 9. Цепочки объединены между собой и с кристаллизационными молекулами воды водородными связями.

Особенности структуры координационных полимеров (КП) – соединений, состоящих из комплексов-мономеров, связанных в бесконечные цепочки за счет мостиковой функции лиганда, определяют их уникальные практически значимые свойства. КП используют как наполнители и модификаторы других полимеров, как полупроводники и катализаторы (например, полифталоцианины), для изготовления пленок, покрытий и термостойких изделий, устойчивых к действию растворителей. КП – гидроксизамещенные антрахиноны – применяют как фотостабилизаторы, полифосфинаты титана и хрома – как антистатик [1, 2].

Один из вариантов получения КП – применение в качестве исходных органических дитопных лигандов (к которым, в частности, относятся и полигидроксополикарбоновые кислоты). В этом случае процесс комплексообразования представляет собой практически реакцию полимеризации. Особое место в исследованиях по инженерии кристаллов занимают гетероядерные КП, с помощью которых можно создавать прочные кристаллические конструкции.

Ранее мы изучили мономерные бисцитратогерманаты с различными внешнесферными лигандами [3, 4]. Задача настоящей работы – выяснение возможности получения гетерометаллического КП  $\text{BaGe}(\text{HCit})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (I) ( $\text{H}_4\text{Cit}$  – лимонная кислота) на основе бис-цитратогерманата и катиона бария, определение его свойств и строения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез.** На первом этапе синтеза комплекса I навески 1.046 г (0.01 моль)  $\text{GeO}_2$  и 4.2 г (0.02 моль) моногидрата лимонной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  вносили в 500 мл горячей воды, нагревали (80–90°C) при постоянном перемешивании до полного растворения реагентов и упаривали на водяной бане до 150 мл (~2 ч). К полученному горячему раствору порциями добавляли 0.01 моль карбоната бария, продолжая нагревать в течение 10 мин. После охлаждения мутный раствор дважды фильтровали через бумажные фильтры. Через 2 сут выпадал белый осадок комплекса I, содержащий пригодные для РСА кристаллы.

**Элементный анализ.** Содержание германия и бария определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV (фирма Perkin Elmer), углерода и водорода – с помощью полуавтоматического C,N,H-анализатора. Гидратный состав устанавливали с привлечением расчетов по термогравиметрической кривой.

|                                                   | Ge     | Ba     | C      | H     | H <sub>2</sub> O |
|---------------------------------------------------|--------|--------|--------|-------|------------------|
| Найдено, %:                                       | 10.40; | 19.70; | 20.68; | 3.17; | 15.50.           |
| Для $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{BaGeO}_{20}$ |        |        |        |       |                  |
| вычислено, %:                                     | 10.43; | 19.72; | 20.70; | 3.19; | 15.53.           |

**Термогравиметрический анализ (ТГА)** проводили на дериватографе Q-1500Д (воздушная атмо-

сфера, интервал температур 20–1000°C, скорость нагрева 10 град/мин).

**Рентгенофазовый анализ (РФА)** проведен на дифрактометре ДРОН-0.5 на медном антикатоде с никелевым фильтром.

**ИК-спектры** поглощения (400–4000 см<sup>-1</sup>) цитратного лиганда и комплекса I записывали на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S.

**РСА.** Кристаллы I ( $M = 696.23$ ) триклинные,  $a = 7.422(4)$ ,  $b = 10.668(4)$ ,  $c = 14.342(6)$  Å,  $\alpha = 91.31(3)^\circ$ ,  $\beta = 95.81(4)^\circ$ ,  $\gamma = 104.08(4)^\circ$ ,  $V = 1094.5(8)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{выч}} = 2.113$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.258$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 684$ ,  $Z = 2$ , пр. гр.  $P\bar{1}$ .

Экспериментальный материал (5847 отражений, из них 4744 независимых,  $R(\text{int}) 0.0582$ ) получен при комнатной температуре (293(2) К) с кристалла размером  $0.28 \times 0.21 \times 0.14$  мм на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование). Отражения собраны в интервале индексов  $-1 \leq h \leq 9$ ,  $-13 \leq k \leq 13$ ,  $-18 \leq l \leq 18$  ( $2.49^\circ \leq \theta \leq 26.97^\circ$ ; заполнение по  $\theta = 99.1\%$ ).

Структура решена прямыми методами (SHELXS-97 [5]) и уточнена методом наименьших квадратов по  $F^2$  (SHELXL-97 [6]) в полноматричном анизотропном для всех неводородных атомов приближении. Положения 9 из 12 атомов водорода молекул воды и двух карбоксильных атомов Н лигандов  $\text{HCit}^{3-}$ , определенные экспериментально из разностных синтезов электронной плотности, не уточняли. Позиции остальных атомов Н (при атомах углерода) рассчитаны из геометрических соображений и уточнены методом “наездника” с изотропными температурными факторами  $U_{\text{H}}$ , в 1.2 раза большими фактора  $U$  атома углерода, с которым связан данный атом Н.

Окончательные значения факторов недостоверности:  $R1 = 0.0479$ ,  $wR2 = 0.1129$ ,  $GOOF = 0.999$  по 2284 отражениям с  $I > 2\sigma(I)$ ;  $R1 = 0.1710$ ,  $wR2 = 0.1563$  по всем независимым рефлексам. Общее число уточняемых параметров равно 311, коэффициент экстинкции 0.0000(7). Значения  $\Delta\rho_{\text{max}}$  и  $\Delta\rho_{\text{min}}$  составляют 1.687 и  $-1.527$  e Å<sup>-3</sup> соответственно.

Координаты и тепловые параметры атомов структуры I приведены в табл. 1, межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2.

Структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 733564).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выделенный комплекс I представляет собой устойчивое на воздухе кристаллическое вещество белого цвета с мольным соотношением  $\text{Ge} : \text{Ba} : \text{лиганд} = 1 : 1 : 2$ .

Термическое разложение I начинается с эндотермического эффекта в интервале температур 90–250°C (максимум при 120°C), который сопровождается отделением шести молекул воды. Широкий температурный интервал позволяет заключить, что комплекс содержит как кристаллизационную, так и координированную воду. Отмечено, что I является гидратом, свидетельствуют и полосы валентных колебаний  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  в его ИК-спектре в области  $\sim 3420$  см<sup>-1</sup>.

В интервале 330–360°C (максимум эндоэффекта 340°C) происходит частичное декарбоксилирование с удалением трех молекул  $\text{CO}_2$ . Далее наблюдается ряд экзоэффектов, связанных с окислительной термодеструкцией вещества. На основании расчета убыли массы по кривой ТГ конечные продукты термодеструкции при 1000°C — диоксид германия и карбонат бария, что подтверждается данными РФА остатка и согласуется с известной для  $\text{BaCO}_3$  высокой термической устойчивостью (разложение до оксида при 1300°C) [7].

Отнесение важнейших полос поглощения в ИК-спектре I проведено в соответствии с литературными данными для гидроксокарбоновых кислот и координационных соединений лимонной кислоты с германием(IV) [3, 4, 8].

Отсутствие в ИК-спектре комплекса полосы  $\nu(\text{C}=\text{O})$  по сравнению со спектром молекулы  $\text{H}_4\text{Cit}$  (1720 см<sup>-1</sup>) свидетельствует о том, что в I нет свободных карбоксильных групп. В то же время наблюдается полоса  $\nu(\text{COOH}) = 1694$  см<sup>-1</sup>, характерная для координированной карбоксильной группы, а также полосы  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1623$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1416$  см<sup>-1</sup> и  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1604$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1440$  см<sup>-1</sup>, характеризующие связи карбоксилатных ионов с германием и барием различной степени ионности. На основании  $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 207$  и  $164$  см<sup>-1</sup> сделан вывод о том, что в комплексе I присутствуют, соответственно, монодентатные и би- либо тридентатные карбоксильные группы [9].

На депротонирование ОН-группы лимонной кислоты и, следовательно, ее связь с германием указывает исчезновение характерных для нее колебаний в области  $\sim 3600$  см<sup>-1</sup> в спектре комплекса I по сравнению с цитратной молекулой.

На основании информации о положении полос  $\nu(\text{Ge}-\text{O})$ , полученной нами для ряда координационных соединений германия с многоосновными кислотами [3, 4, 10–12], установлено, что в ИК-спектре I присутствуют не одна, а три соответствующие полосы 666, 624 и 563 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о неравноценности связей  $\text{Ge}-\text{O}$ .

Структурные единицы кристалла I — два кристаллографически независимых centrosymmetric комплексных аниона  $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$ , катион  $\text{Ba}^{2+}$  и шесть кристаллографически независимых молекул воды.

Таблица 1. Координаты атомов ( $\times 10^4$ , для атомов H  $\times 10^3$ ) и их тепловые параметры  $U_{\text{экв}}/U_{\text{изо}}$  ( $\text{\AA}^2, \times 10^3$ ) в структуре I\*

| Атом  | x        | y        | z       | $U_{\text{экв}}/U_{\text{изо}}$ |
|-------|----------|----------|---------|---------------------------------|
| Ba(1) | 5846(1)  | 8395(1)  | 8008(1) | 30(1)                           |
| O(15) | 3876(13) | 10299(8) | 7736(6) | 58(2)                           |
| O(16) | 7533(14) | 9645(9)  | 9685(6) | 65(3)                           |
| O(17) | 9552(12) | 8231(9)  | 8020(8) | 75(3)                           |
| Ge(1) | 5000     | 5000     | 0       | 33(1)                           |
| O(1)  | 2531(9)  | 4121(7)  | 175(5)  | 40(2)                           |
| O(2)  | 328(9)   | 4350(7)  | 1053(5) | 38(2)                           |
| O(3)  | 5161(9)  | 5858(7)  | 1111(5) | 35(2)                           |
| O(4)  | 4100(10) | 6372(7)  | -631(5) | 38(2)                           |
| O(5)  | 3216(12) | 8178(7)  | -644(5) | 47(2)                           |
| O(6)  | 3311(14) | 5051(8)  | 3712(6) | 63(3)                           |
| O(7)  | 3824(13) | 4013(8)  | 2469(6) | 58(2)                           |
| C(1)  | 1885(13) | 4715(9)  | 816(7)  | 31(2)                           |
| C(2)  | 3314(14) | 5944(9)  | 1279(7) | 33(2)                           |
| C(3)  | 2856(15) | 7085(10) | 770(7)  | 36(2)                           |
| C(4)  | 3413(15) | 7248(10) | -225(8) | 38(2)                           |
| C(5)  | 3230(17) | 6087(10) | 2315(8) | 41(3)                           |
| C(6)  | 3464(15) | 4947(10) | 2838(7) | 36(2)                           |
| Ge(2) | 5000     | 0        | 5000    | 23(1)                           |
| O(8)  | 6999(8)  | -151(6)  | 4319(4) | 29(1)                           |
| O(9)  | 9836(9)  | 996(6)   | 4103(5) | 37(2)                           |
| O(10) | 6006(8)  | 1725(6)  | 5110(5) | 30(2)                           |
| O(11) | 6406(9)  | -198(6)  | 6181(4) | 29(1)                           |
| O(12) | 8277(10) | 612(7)   | 7446(5) | 43(2)                           |
| O(13) | 7251(10) | 2713(7)  | 3225(5) | 42(2)                           |
| O(14) | 8542(15) | 4751(7)  | 3682(6) | 69(3)                           |
| C(7)  | 8393(13) | 891(8)   | 4455(6) | 25(2)                           |
| C(8)  | 7997(11) | 1916(8)  | 5096(6) | 24(2)                           |
| C(9)  | 8888(12) | 1777(9)  | 6082(6) | 26(2)                           |
| C(10) | 7803(13) | 689(9)   | 6611(7) | 30(2)                           |
| C(11) | 8757(13) | 3289(9)  | 4802(7) | 32(2)                           |
| C(12) | 8088(13) | 3515(10) | 3811(8) | 35(2)                           |
| O(18) | 8331(11) | 5647(8)  | 2058(6) | 49(2)                           |
| O(19) | 1567(11) | 1557(8)  | 8619(6) | 57(2)                           |
| O(20) | 3224(13) | 2927(9)  | 4557(9) | 81(3)                           |
| H(1)  | 345      | 441      | 406     | 80                              |
| H(2)  | 845      | 525      | 307     | 80                              |
| H(3)  | 350      | 1029     | 727     | 80                              |
| H(4)  | 358      | 1094     | 790     | 80                              |
| H(5)  | 765      | 1036     | 997     | 80                              |
| H(6)  | 761      | 903      | 999     | 80                              |
| H(7)  | 678      | 571      | 201     | 80                              |
| H(8)  | 193      | 259      | 862     | 80                              |
| H(9)  | 46       | 126      | 817     | 80                              |

\* Приведены координаты атомов водорода, участвующих в ВС.

**Таблица 2.** Основные длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в структуре I

| Связь           | $d, \text{\AA}$       | Связь           | $d, \text{\AA}$       |
|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| Ba(1)—O(7)#1    | 2.718(8)              | C(2)—C(5)       | 1.499(14)             |
| Ba(1)—O(16)     | 2.750(9)              | C(2)—C(3)       | 1.524(14)             |
| Ba(1)—O(13)#1   | 2.751(7)              | C(3)—C(4)       | 1.527(13)             |
| Ba(1)—O(15)     | 2.790(8)              | C(5)—C(6)       | 1.480(14)             |
| Ba(1)—O(12)#2   | 2.794(7)              | Ge(2)—O(10)     | 1.806(6)              |
| Ba(1)—O(17)     | 2.796(9)              | Ge(2)—O(11)     | 1.942(6)              |
| Ba(1)—O(5)#3    | 2.857(7)              | Ge(2)—O(8)      | 1.893(6)              |
| Ba(1)—O(4)#3    | 3.081(7)              | O(8)—C(7)       | 1.317(10)             |
| Ba(1)—O(11)#2   | 3.064(6)              | O(9)—C(7)       | 1.212(11)             |
| Ge(1)—O(3)      | 1.798(6)              | O(10)—C(8)      | 1.443(10)             |
| Ge(1)—O(1)      | 1.889(6)              | O(11)—C(10)     | 1.310(11)             |
| Ge(1)—O(4)      | 1.955(7)              | O(12)—C(10)     | 1.224(12)             |
| O(1)—C(1)       | 1.299(11)             | O(13)—C(12)     | 1.194(12)             |
| O(2)—C(1)       | 1.212(11)             | O(14)—C(12)     | 1.302(12)             |
| O(3)—C(2)       | 1.440(11)             | C(7)—C(8)       | 1.514(12)             |
| O(4)—C(4)       | 1.319(12)             | C(8)—C(11)      | 1.522(12)             |
| O(5)—C(4)       | 1.203(13)             | C(8)—C(9)       | 1.525(12)             |
| O(6)—C(6)       | 1.275(12)             | C(9)—C(10)      | 1.510(13)             |
| O(7)—C(6)       | 1.216(12)             | C(11)—C(12)     | 1.502(15)             |
| C(1)—C(2)       | 1.558(14)             |                 |                       |
| Угол            | $\omega, \text{град}$ | Угол            | $\omega, \text{град}$ |
| O(3)Ge(1)O(1)   | 88.7(3)               | O(11)Ge(2)O(8)  | 91.7(3)               |
| O(3)Ge(1)O(4)   | 89.8(3)               | C(7)O(8)Ge(2)   | 111.2(5)              |
| O(1)Ge(1)O(4)   | 90.8(3)               | C(8)O(10)Ge(2)  | 106.9(5)              |
| C(1)O(1)Ge(1)   | 111.2(6)              | C(10)O(11)Ge(2) | 125.1(6)              |
| C(2)O(3)Ge(1)   | 108.4(6)              | C(12)O(14)H(2)  | 130                   |
| C(4)O(4)Ge(1)   | 125.8(7)              | O(9)C(7)O(8)    | 122.6(8)              |
| C(6)O(6)H(1)    | 119                   | O(9)C(7)C(8)    | 124.5(8)              |
| O(2)C(1)O(1)    | 124.0(9)              | O(8)C(7)C(8)    | 112.9(7)              |
| O(2)C(1)C(2)    | 122.1(9)              | O(10)C(8)C(7)   | 110.0(7)              |
| O(1)C(1)C(2)    | 113.9(7)              | O(10)C(8)C(11)  | 107.3(7)              |
| O(3)C(2)C(5)    | 109.3(9)              | C(7)C(8)C(11)   | 113.4(7)              |
| O(3)C(2)C(3)    | 109.0(7)              | O(10)C(8)C(9)   | 109.2(7)              |
| C(5)C(2)C(3)    | 111.6(8)              | C(7)C(8)C(9)    | 107.8(7)              |
| O(3)C(2)C(1)    | 108.2(7)              | C(11)C(8)C(9)   | 109.1(7)              |
| C(5)C(2)C(1)    | 112.7(8)              | C(10)C(9)C(8)   | 115.0(7)              |
| C(3)C(2)C(1)    | 105.9(9)              | O(11)C(10)O(12) | 119.6(9)              |
| C(4)C(3)C(2)    | 116.3(8)              | O(11)C(10)C(9)  | 121.0(8)              |
| C(3)C(4)O(5)    | 119.9(9)              | O(12)C(10)C(9)  | 119.4(8)              |
| C(3)C(4)O(4)    | 120.5(9)              | C(12)C(11)C(8)  | 113.9(8)              |
| O(5)C(4)O(4)    | 119.6(9)              | O(13)C(12)O(14) | 124.2(11)             |
| C(6)C(5)C(2)    | 114.2(8)              | O(13)C(12)C(11) | 126.8(10)             |
| O(7)C(6)O(6)    | 123.2(10)             | O(14)C(12)C(11) | 109.0(9)              |
| O(7)C(6)C(5)    | 122.8(10)             | H(3)O(15)H(4)   | 95                    |
| O(6)C(6)C(5)    | 114.0(8)              | H(5)O(16)H(6)   | 118                   |
| O(10)Ge(2)O(11) | 89.8(3)               | H(8)O(19)H(9)   | 106                   |
| O(10)Ge(2)O(8)  | 88.1(3)               |                 |                       |

Симметрические преобразования для эквивалентных атомов: #1  $-x+1, -y+1, -z+1$ , #2  $x, y+1, z$ , #3  $x, y, z+1$ .

Структура I имеет цепочечное строение (рис. 1). В цепочке ионы  $\text{Ba}^{2+}$  связывают кристаллографически независимые анионы  $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$  (А и Б, рис. 2а и 2б) с помощью атомов кислорода пентадентатных *трис*(хелатно)- $\mu_3$ -мостиковых лигандов  $\text{HCit}^{3-}$ <sup>1</sup>.

В каждом из двух сходных по строению мономерных centrosимметричных комплексов А и Б атом Ge координирован по вершинам слегка искаженного октаэдра (граневый изомер) тремя парами атомов кислорода трех сортов двух тридентатно-*бис*(хелатных) (по отношению к атомам Ge) лигандов  $\text{HCit}^{3-}$ : гидроксильными (O(3) и O(10) в А и Б соответственно),  $\alpha$ -карбоксилатными (O(1) и O(8)) и  $\beta$ -карбоксилатными (O(4) и O(11)). Вторая — протонированная —  $\beta$ -карбоксилатная ветвь  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  каждого из двух лигандов  $\text{HCit}^{3-}$  в А и Б в координации с атомом Ge не участвует. Связи Ge—O, как обычно, неравноценны по длине. Связи Ge—O(гидроксил) (средн.  $1.802(6) \pm 0.004 \text{\AA}$ ) существенно короче, чем Ge—O(карбоксилат). При этом связи Ge—O(карбоксилат) для  $\beta$ -ветвей (средн.  $1.948(6) \pm 0.006 \text{\AA}$ ) заметно длиннее, чем Ge—O(карбоксилат) для  $\alpha$ -ветвей (средн.  $1.891(6) \pm 0.002 \text{\AA}$ ).

Координация цитратных лигандов приводит к образованию шести- и пятичленных хелатных циклов  $\text{GeO}_2\text{C}_3$  и  $\text{GeO}_2\text{C}_2$ . Оба шестичленных цикла в комплексах А и Б имеют конформацию софы: атомы O(3) и O(10) отклоняются от “своих” пятиатомных плоскостей атомов Ge(1), O(4), C(2), C(3), C(4) (плоскость 1,  $\Delta_{\text{ср}} = 0.047 \text{\AA}^2$ ) и Ge(2), O(11), C(8), C(9) и C(10) (2,  $\Delta_{\text{ср}} = 0.058 \text{\AA}$ ) соответственно на 0.872 и 0.904  $\text{\AA}$ . Пятичленные металлоциклы в А и Б имеют конформацию конверта с отгибом “клапанов” — атомов O(3) и O(10) — от плоскостей Ge(1), O(1), C(1) и C(2) (3,  $\Delta_{\text{ср}} = 0.007 \text{\AA}$ ) и Ge(2), O(8), C(7) и C(8) (4,  $\Delta_{\text{ср}} = 0.004 \text{\AA}$ ) на 0.494 и 0.526  $\text{\AA}$  соответственно. Двугранные углы: 1/3 101.3°, 2/4 104.5°.

Связи С—О в кристалле I в зависимости от структурной функции цитратного атома кислорода можно разделить на четыре группы. Концевые связи С—О(карбонил) — наиболее короткие (средн.  $1.210(12) \pm 0.004 \text{\AA}$ ). Промежуточное значение имеют связи С—О(карбоксил) в координированных и концевых (протонированных) карбоксилатных ветвях ( $1.311(11) \pm 0.013$  и  $1.289(12) \pm 0.014 \text{\AA}$  соответственно). Наиболее длинная связь С—О — до координированного (депротонированного) гидроксильного атома кислорода ( $1.442(11) \pm 0.002 \text{\AA}$ ).

Сходный с установленным в I тридентатно-*бис*(хелатный) (относительно атома Ge) способ координации лиганда  $\text{HCit}^{3-}$  найден также в

<sup>1</sup> За дентатность мы принимаем количество атомов кислорода лиганда  $\text{HCit}^{3-}$ , связанных с атомами германия и бария.

<sup>2</sup>  $\Delta_{\text{ср}}$  — средняя величина отклонения атомов от соответствующей плоскости.

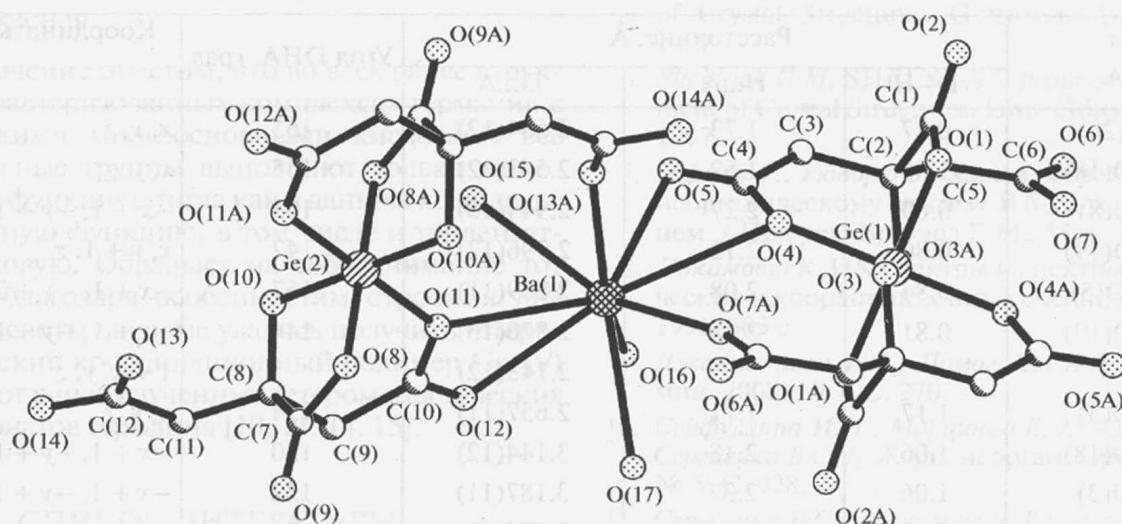


Рис. 1. Фрагмент цепочки в структуре I.

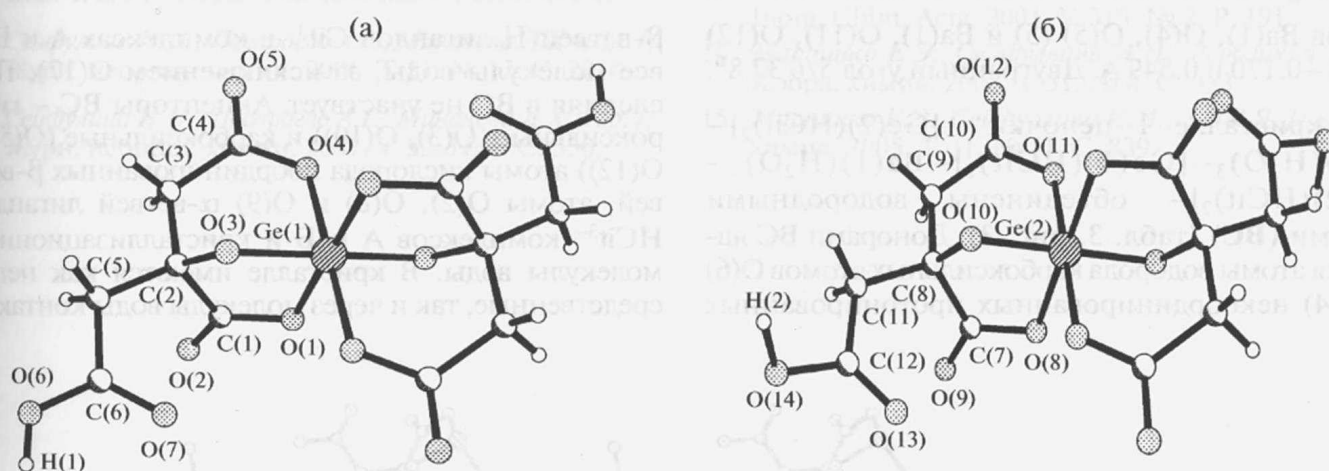


Рис. 2. Строение комплексных анионов атомов Ge(1) (а) и Ge(2) (б).

структуре  $(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{HNic}$  — протонированная форма никотиновой кислоты) (II) [3],  $(\text{HDphg})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 1.08\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{HDphg}$  — протонированная молекула дифенилгуанидина) (III) [4] и  $[\text{Ge}(\text{HCit})\text{Cl}(\text{Bipy})] \cdot 3.25\text{CH}_3\text{CN}$  (IV) [13]. Соотношение длин связей  $\text{Ge}-\text{O}$  и  $\text{C}-\text{O}$  в соединениях II–IV в основном такое же, как в I.

Интервал расстояний  $\text{C}-\text{C}(\text{HCit})$  в структуре I составляет  $1.502(15)$ – $1.525(12)$  Å. Октаэдрические углы в полиэдрах атомов германия ( $88.1(3)^\circ$ – $91.9(3)^\circ$ ) несущественно отклоняются от идеального значения  $90^\circ$ .

Координационный полиэдр катиона  $\text{Ba}^{2+}$  образован двумя карбоксилатными атомами кислорода (O(4), O(5) и O(11), O(12)) монокоординированной атомом Ge  $\beta$ -ветви и карбонильным атомом кисло-

рода (O(7) и O(13)) протонированной не координированной атомом Ge  $\beta$ -ветви лиганда  $\text{HCit}^{3-}$  от каждого из анионов А и Б. Таким образом, по отношению к ионам  $\text{Ba}^{2+}$  протонированный лиганд  $\text{HCit}^{3-}$  является тридентатным моно(хелатно)-мостиковым. КЧ атома Ba дополняется до девяти тремя атомами кислорода молекул воды. Длины связей  $\text{Ba}-\text{O}$  различаются: семь лежат в интервале  $2.718(8)$ – $2.857(7)$  Å, а две более длинные связи с атомами кислорода O(4) и O(11), координирующими атомы Ge, равны  $3.081(7)$  и  $3.064(6)$  Å.

При координации лиганда  $\text{HCit}^{3-}$  с атомом Ba замыкаются два неплоских четырехчленных цикла  $\text{BaO}_2\text{C}$ . Атомы C(4) и C(10) в А и Б соответственно отклоняются в противоположные стороны от соответствующих трехатомных плоскостей

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей и короткие контакты O...O в структуре I

| Контакт<br>D—H...A | Расстояние, Å |       |           | Угол DHA, град | Координаты атома A     |
|--------------------|---------------|-------|-----------|----------------|------------------------|
|                    | D—H           | H...A | D...A     |                |                        |
| O(6)—H(1)...O(20)  | 0.87          | 1.73  | 2.584(12) | 165            | x, y, z                |
| O(14)—H(2)...O(18) | 1.05          | 1.52  | 2.543(12) | 165            | x, y, z                |
| O(15)—H(3)...O(8)  | 0.69          | 2.27  | 2.944(10) | 165            | -x + 1, -y + 1, -z + 1 |
| O(15)—H(4)...O(19) | 0.80          | 2.12  | 2.796(12) | 142            | x, y + 1, z            |
| O(16)—H(5)...O(5)  | 0.84          | 2.08  | 2.869(11) | 157            | -x + 1, -y + 2, -z + 1 |
| O(16)—H(6)...O(19) | 0.81          | 2.18  | 2.870(13) | 144            | -x + 1, -y + 1, -z + 2 |
| O(18)...O(2)       |               |       | 2.743(12) |                | 1 + x, y, z            |
| O(18)—H(7)...O(3)  | 1.17          | 1.71  | 2.657(11) | 134            | x, y, z                |
| O(19)—H(8)...O(18) | 1.06          | 2.18  | 3.144(12) | 150            | -x + 1, -y + 1, -z + 1 |
| O(19)—H(8)...O(3)  | 1.06          | 2.37  | 3.187(11) | 132            | -x + 1, -y + 1, -z + 1 |
| O(19)—H(9)...O(12) | 0.97          | 1.81  | 2.775(10) | 173            | x - 1, y, z            |
| O(20)... O(6)      |               |       | 2.584(11) |                | x, y, z                |
| O(20)... O(9)      |               |       | 2.842(12) |                | -x + 1, y, z           |
| O(20)... O(10)     |               |       | 2.747(11) |                | x, y, z                |

атомов Ba(1), O(4), O(5) (5) и Ba(1), O(11), O(12) (6) на  $-0.170$  и  $0.549$  Å. Двугранный угол 5/6  $32.8^\circ$ .

В кристалле I цепочки  $[\text{Ge}(2)(\text{HCit})_2] - \text{Ba}(1)(\text{H}_2\text{O})_3 - [\text{Ge}(1)(\text{HCit})_2] - \text{Ba}(1)(\text{H}_2\text{O})_3 - [\text{Ge}(2)(\text{HCit})_2] -$  объединены водородными связями (ВС) (табл. 3, рис. 3). Донорами ВС являются атомы водорода карбоксильных атомов O(6) и O(14) некоординированных протонированных

$\beta$ -ветвей Н лигандов  $\text{Cit}^{3-}$  в комплексах А и Б и все молекулы воды, за исключением O(17). Последняя в ВС не участвует. Акцепторы ВС — гидроксильные (O(3), O(10)) и карбоксильные (O(5) и O(12)) атомы кислорода координированных  $\beta$ -ветвей, атомы O(2), O(8) и O(9)  $\alpha$ -ветвей лигандов  $\text{HCit}^{3-}$  комплексов А и Б и кристаллизационные молекулы воды. В кристалле имеются как непосредственные, так и через молекулы воды контакты

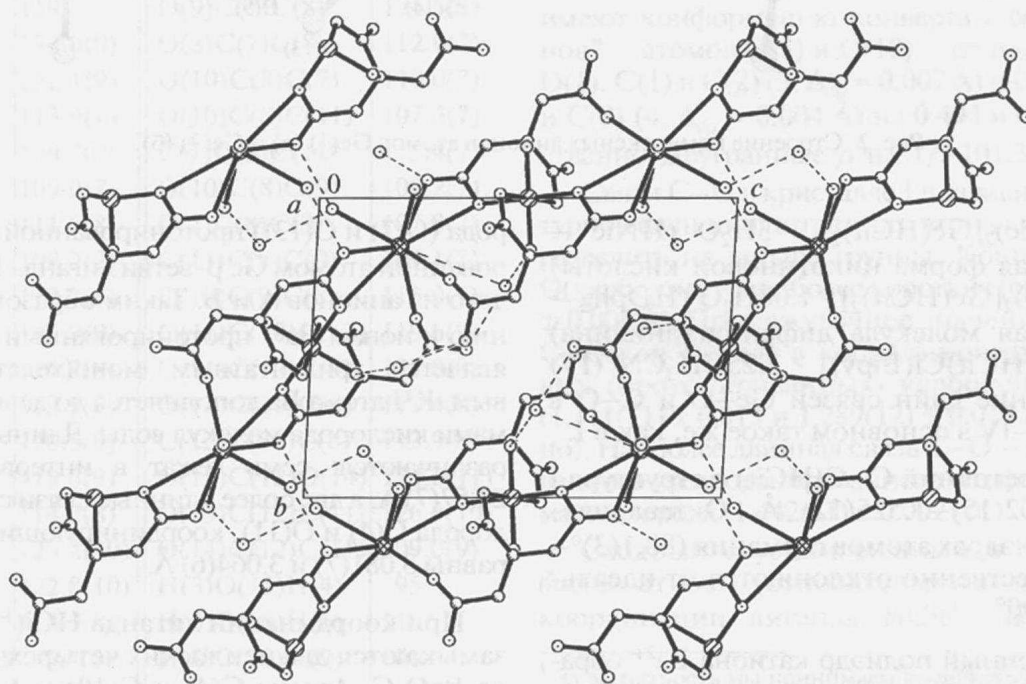


Рис. 3. Проекция структуры I вдоль оси a.

между цепочками и ВС  $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ . В целом структура I каркасная.

В заключение отметим, что во всех ранее структурно охарактеризованных комплексах германия с органическими многоосновными кислотами все карбоксильные группы выполняют только монодентатную функцию, тогда как в данном комплексе I – различную функцию, в том числе и тридентатно-мостиковую. Обращает на себя внимание тот факт, что благодаря особенностям строения лимонной кислоты впервые удалось получить гетерометаллический координационный полимер Ge(IV) в отличие от ранее изученных гетерометаллических комплексонатов германия [10, 11, 14, 15].

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия. М.: Академкнига, 2007. 487 с.
2. Сид Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. Т. 2. М.: ИКЦ "Академкнига", 2007. 416 с.
3. Сейфулина И.И., Песарогло А.Г., Миначева Л.Х. и др. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 12. С. 2010.
4. Сейфулина И.И., Песарогло А.Г., Миначева Л.Х. и др. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 4. С. 550.
5. Sheldrick G.M. SHELXS-97. Program for the Solution of Crystal Structures. Göttingen: Univ. Göttingen, 1997.
6. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. Göttingen, Germany. 1997.
7. Гофман У., Рюдорф В., Хаас А. и др. Руководство по неорганическому синтезу. В 6-ти томах. Т. 3. Пер. с нем. / Под ред. Брауэра Г. М.: Мир, 1985. 392 с.
8. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 505 с.
9. Джармалиева Г.И., Помогайло А.Д. // Успехи химии. 2008. № 3. С. 270.
10. Сейфулина И.И., Марцинко Е.Э., Александров Г.Г., Сергиенко В.С. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 5. С. 928.
11. Сергиенко В.С., Александров Г.Г., Сейфулина И.И., Марцинко Е.Э. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 5. С. 876.
12. Марцинко Е.Э., Сейфулина И.И., Миначева Л.Х. и др. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 11. С. 1814.
13. Willey G.R., Somasunderam U., Aris D.R., Errington W. // Inorg. Chim. Acta. 2001. V. 315. № 2. P. 191.
14. Марцинко Е.Э., Сейфулина И.И., Вербская Т.Г. // Коорд. химия. 2005. Т. 31. № 8. С. 953.
15. Марцинко Е.Э., Сейфулина И.И., Зуб В.Я. // Коорд. химия. 2005. Т. 31. № 11. С. 839.